

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 11-005362

(43)Date of publication of application : 12.01.1999

(51)Int.Cl.

B41M 5/00  
D21H 27/00

(21)Application number : 10-035934

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 18.02.1998

(72)Inventor : SUMITA KATSUTOSHI  
SHINJO KENJI  
HOSOI NOBUYUKI  
KOMATA TSUGIKO

(30)Priority

Priority number : 09 33814

Priority date : 18.02.1997

Priority country : JP

09107343

24.04.1997

09107350

24.04.1997

JP

JP

**(54) RECORDING MEDIUM, RECORDING METHOD EMPLOYING THIS RECORDING MEDIUM, AND MANUFACTURE OF THIS RECORDING MEDIUM**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent decoloration due to storage for a long period of time, and raise an absorption property of ink and the density of images by providing a porous uppermost layer containing thermoplastic resin particles being a specific value in □E after light exposition (an index showing the degree of optical deterioration of resin and color difference before light exposition).

SOLUTION: The recording medium is used for an ink jet recording method, and as the uppermost layer, a porous layer is formed which contains thermoplastic resin particles, then the porous layer is prepared to be 20 or less in □E after light exposition. In this fashion, given ink reaches the lower layer, e.g. the ink receiving layer, or the ink absorptive base material via the porous layer so as to form images therein, and then, by rendering the uppermost layer non-porous, printed matter can be formed with a high density of images and superior weatherability. The thermoplastic resin particles employed herein is 10° C or higher in difference between the glass transition temperature and most low film making temperature, and preferably to be 50° C or higher in the most low film making temperature.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-5362

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月12日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

B 4 1 M 5/00

B 4 1 M 5/00

B

D 2 1 H 27/00

D 2 1 H 5/00

A

Z

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-35934

(22) 出願日 平成10年(1998) 2月18日

(31) 優先権主張番号 特願平9-33814

(32) 優先日 平 9 (1997) 2月18日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平9-107343

(32) 優先日 平 9 (1997) 4月24日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平9-107350

(32) 優先日 平 9 (1997) 4月24日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子 3 丁目30番 2 号

(72) 発明者 藤田 勝俊

東京都大田区下丸子 3 丁目30番 2 号キヤノ  
ン株式会社内

(72) 発明者 新庄 健司

東京都大田区下丸子 3 丁目30番 2 号キヤノ  
ン株式会社内

(72) 発明者 細井 信幸

東京都大田区下丸子 3 丁目30番 2 号キヤノ  
ン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 丸島 儀一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 記録媒体、この記録媒体を用いたインクジェット記録方法及びこの記録媒体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 長期間保存に対しても記録媒体及び印字物の  
変色を生ぜず、インク吸収性、及び画像濃度が高い印字  
物を得るための新規な記録媒体、その製造方法及びイン  
クジェット記録方法を提供する。

【解決手段】 基材上に、光暴露後の $\Delta E$ が2.0以下で  
ある熱可塑性樹脂粒子を含む多孔質の最表層を有する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材上に、光暴露後の  $\Delta E$  が 20 以下である熱可塑性樹脂粒子を含む多孔質の最表層を有することを特徴とする記録媒体。

【請求項 2】 前記熱可塑性樹脂粒子のガラス転移温度と最低造膜温度との差が  $10^{\circ}\text{C}$  以上であり、前記最低造膜温度が  $50^{\circ}\text{C}$  以上である請求項 1 記載の記録媒体。

【請求項 3】 前記基材と、前記最表層との間にインク受容層を有する請求項 1 記載の記録媒体。

【請求項 4】 前記インク受容層にアルミナ水和物を含有する請求項 3 に記載の記録媒体。

【請求項 5】 前記熱可塑性樹脂粒子が、ラテックス粒子である請求項 1 に記載の記録媒体。

【請求項 6】 前記熱可塑性樹脂粒子が、塩化ビニル系、塩化ビニル-酢酸ビニル系、アクリル系、ウレタン系、ポリエステル系、エチレン系のいずれかの材料または塩化ビニル-酢酸ビニル系、塩化ビニル-アクリル系、塩化ビニル-塩化ビニリデン系、塩化ビニリデン-アクリル系、SBR 系、NBR 系の材料及びこれらの 2 元以上の共重合体の材料から選択されるラテックス粒子である請求項 5 に記載の記録媒体。

【請求項 7】 前記ラテックス粒子が、少なくとも塩化ビニル単量体と不飽和カルボン酸エステルあるいは脂肪酸ビニルの単量体一種以上を含む 2 元または 3 元以上の共重合体からなる請求項 6 に記載の記録媒体。

【請求項 8】 前記ラテックス粒子が、少なくとも塩化ビニル単量体と不飽和カルボン酸エステル単量体あるいは脂肪酸ビニル一種以上とカルボキシル基を持つ重合性単量体を一種以上含む 3 元以上の共重合体からなる請求項 6 に記載の記録媒体。

【請求項 9】 前記ラテックス粒子が、塩化ビニル-酢酸ビニル-アクリル酸系の 3 元以上の共重合体材料からなる請求項 6 に記載の記録媒体。

【請求項 10】 前記熱可塑性樹脂粒子が、単一ユニットもしくは 2 元以上の共重合体組成である請求項 5 に記載の記録媒体。

【請求項 11】 請求項 1 または 3 記載の記録媒体に、インク液滴を飛翔させて付着させることを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項 12】 請求項 1 または 3 記載の記録媒体に、インク液滴を飛翔させて付着させ、その後前記記録媒体を加熱することを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項 13】 前記熱可塑性樹脂粒子のガラス転移温度以上、且つ最低造膜温度以下の温度で加熱処理して多孔質の前記最表層を形成する請求項 2 記載の記録媒体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、インクジェット記録方法に適する記録媒体、この記録媒体を用いたインク

ジェット記録方法及びこの記録媒体の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 インクジェット記録方式は、インクの微小液滴をノズルにより飛翔させて、紙などの記録媒体に付着させ、画像、文字などの記録を行なうものであるが、高速低騒音、多色化が容易、現像が不要などの特徴があり、プリンターへの展開を初めとして、複写機、ワープロ、FAX、プロッター等の情報機器へ展開され急速に普及している。

【0003】 また、近年高性能のデジタルカメラ、デジタルビデオ、スキャナーが安価で提供されつつあり、パーソナルコンピュータの普及と相まって、これらから得られた画像情報をインクジェット記録方式で出力する機会が増えている。このため銀塩系写真や製版方式の多色印刷と比較して遜色無い画像をインクジェット方式で出力することが求められている。

【0004】 そのために、記録の高速化、高精細化、フルカラー化など記録装置、記録方式の改良が行われてきたが、記録媒体に対しても高度な特性が要求されるようになってきた。

【0005】 この様な状況下において一般的に記録媒体に要求される特性としては、

- (1) インク吸収速度が速く、必要以上の滲みが無いこと
- (2) 印字濃度及び発色性が高いこと
- (3) 耐候性に優れていること
- (4) 光沢のある画像が提供できること

などが挙げられる。

【0006】 かかる要求に対して、種々の提案がなされている。たとえば特開昭 59-22683 号公報には、インク吸収が良好で光沢のある印刷シートを得るために、最低造膜温度を異にする 2 種以上の熱可塑性樹脂を基材面に塗布し、乾燥・造膜させて表面にクラックを生じさせることが記載されている。

【0007】 また特開昭 59-222381 号公報、特開平 6-55870 号公報、同 7-237348 号公報及び同 8-2090 号公報には、画像の耐水性、耐候性を向上させるために、顔料層の表層に熱可塑性樹脂粒子を含む層を設け、印字後、表層を皮膜化することが記載されている。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来例で開示されている熱可塑性樹脂は、光の作用により変色を受けやすいものが多く、記録シート及び印字物の長期保存には不適當なものがある。

【0009】 また熱可塑性樹脂の種類によってはうまく多孔質層が形成されず、インクの吸収速度を低下させたり、印字ドットの径が小さくなりすぎて白抜けを生じたり、粒子の下層への密着性または粒子間の密着性が不十

分のため、耐擦過性が十分でなかったりするという問題を有する。さらに多孔質層を加熱により非孔質化した場合、光沢度を低下させたり、耐候性が改善されなかったりするという問題を有する。

【0010】そこで本発明の目的は、上記従来の問題点を解決し、長期間保存に対しても記録媒体及び印字物の変色を生ぜず、インク吸収性、及び画像濃度が高い印字物を得るための新規な記録媒体、その製造方法及びインクジェット記録方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の記録媒体は、基材上に、光暴露後の $\Delta E$ が20以下である熱可塑性樹脂粒子を含む多孔質の最表層を有するものである。

【0012】また、本発明のインクジェット記録方法は、上記記録媒体に、インク液滴を飛翔させて付着させ、その後必要に応じ前記記録媒体を加熱するものである。

【0013】更に、本発明の記録媒体の製造方法は、熱可塑性樹脂粒子のガラス転移温度以上、且つ最低造膜温度以下の温度で加熱処理して多孔質の前記最表層を形成するものである。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の記録媒体について詳細に説明する。

【0015】本発明の記録媒体は、最表層として熱可塑性樹脂粒子を含む多孔質層を設けたものであり、付与されたインクがこの多孔質層を介して下層、たとえばインク受容層、もしくはインク吸収性のある基材に到達し、そこで画像を形成し、次いでこの最表層を非孔質化することで、画像濃度が高く、耐候性に優れた印字物が得られるものである。

【0016】本発明においては、最表層として、光暴露後の $\Delta E$ が20以下であり、熱可塑性樹脂粒子を含む多孔質層を使用することにより、長期間保存しても変色が生じにくく、インク透過性に優れた記録媒体を形成することができる。

【0017】 $\Delta E$ は、樹脂の光劣化の度合いを示す指標で、光暴露前後の色差である。本発明において、 $\Delta E$ は温度63℃、湿度70%の環境下、キセノンフェードメータ（波長340nmの光を使用し、照射量を0.39W/m<sup>2</sup>とした）を使用して、熱可塑性樹脂を200時間暴露し、暴露前後の色差を色差計CMS-500（村上色彩社製）を用いて測定し、JIS Z 8730に基づいて下式に従い $\Delta E$ を算出した値である。

$$\Delta E = \{ (L - L_0)^2 + (a - a_0)^2 + (b - b_0)^2 \}^{1/2}$$

$L$ 、 $L_0$ 、 $a$ 、 $a_0$ 、 $b$ 、 $b_0$ は、JIS Z 8729に基づくもので、 $L$ 、 $L_0$ は明度を示し、 $a$ 、 $a_0$ 、 $b$ 、 $b_0$ は色相・彩度を示す。また $L_0$ 、 $a_0$ 、 $b_0$ は初期測定値、 $L$ 、 $a$ 、 $b$ は暴露200時間経過後の測定値を示

す。

【0019】本発明で使用される熱可塑性樹脂粒子としては、上記の特性を有するものであればいずれでも使用されるが、たとえば塩化ビニル系、塩化ビニリデン系、スチレン系、アクリル系、ウレタン系、ポリエステル系、エチレン系のいずれかの材料または塩化ビニル-酢酸ビニル系、塩化ビニル-アクリル系、塩化ビニル-塩化ビニリデン系、塩化ビニリデン-アクリル系、SBR系、NBR系などのラテックス、これらの2元以上の共重合体のラテックス、たとえばSBR系/NBR系混合物や塩化ビニル-アクリル系/酢酸ビニル系混合物などのラテックスが挙げられる。

【0020】熱可塑性樹脂のなかには、樹脂を構成する高分子ユニットの中に芳香族などの共役二重結合成分の含有率が多い場合、紫外線透過率が80%未満になりやすく、光劣化を起こしやすいので、熱可塑性樹脂としては共役二重結合成分がないものがユニットとして50%以上、さらに好ましくは70%以上で構成されていることが望ましい。

【0021】これらの熱可塑性樹脂の中でも、熱可塑性樹脂層を非孔質化した後の被膜の紫外線透過率は85%以上、さらに好ましくは90%以上であるものを使用することが記録媒体の長期保存性により望ましい。

【0022】一般に熱可塑性樹脂は温度とともにその状態が大きく変化する。低温域では高い弾性率であったものが、ガラス転移温度付近で急激にゴム状になる。ほとんどの熱可塑性樹脂はガラス転移温度( $T_g$ )付近で造膜を開始する、さらに高温域で再び急激な弾性率の変化を起こし流動化（流動温度）する。大部分の熱可塑性樹脂の最低造膜温度(MFT)はほぼ $T_g$ と一致する。本発明において、MFTは、Protzmanらの考案した温度勾配板法による。温度勾配板法は、「高分子ラテックスの化学（室井宗一著、株式会社高分子刊行会発行、1986年3月15日第10刷発行）P260-261に記載されている。

【0023】一方、熱可塑性樹脂の強度、軟化温度、流動温度などの物理的特性は主として分子間力に依存しているので、特に結晶性の高いポリマーほど $T_g$ を超えても軟化せず流動温度になって初めてMFTとなるものもある。

【0024】後者のような $T_g$ を超えても造膜しにくい熱可塑性樹脂が、インク透過性に優れた多孔質層を形成するのに最も適している。

【0025】熱可塑性樹脂粒子として、最低造膜温度(MFT)が少なくとも50℃以上であるものを使用することが、熱可塑性樹脂を含む多孔質層の形成を容易にするために好ましい。また熱可塑性樹脂粒子としては、加熱処理のしやすさから、ガラス転移温度( $T_g$ )と最低造膜温度(MFT)との差が10℃以上、好ましくは20℃以上、より好ましくは30℃以上であることが望

ましい。

【0026】また、熱可塑性樹脂粒子として、印字後の非孔質化処理を容易にするために最低造膜温度（MFT）は150℃以下であることが好ましい。

【0027】本発明で使用される熱可塑性微粒子としては上記のような特性を有することが好ましく、とりわけ前述のような結晶性の高い熱可塑性樹脂を使用することが好ましいが、このような熱可塑性樹脂は同時に最低造膜温度も極端に高くなってしまったため、分子配列が結晶性ポリマーと非結晶性ポリマーの間の性質をもつものがさらに好ましく使用される。

【0028】以上のことを鑑み、また長期保存性、耐擦過性等が良好であり、また非孔質化処理後の耐候性等を考慮すると、膜の機械的強度、耐水性、耐酸、耐アルカリ、耐油、耐有機溶剤などに優れた塩化ビニルの単量体を一種以上有する熱可塑性樹脂が好ましく用いられる。

【0029】さらに好ましくは塩化ビニル単量体と他の単量体一種以上との共重合体である熱可塑性樹脂が用いられる。塩化ビニル単独の樹脂は分子配列がある程度規則性をもつ非常に硬い膜であるので、他の重合性単量体一種以上を共重合させることにより樹脂を可塑化し、熱可塑性樹脂の $T_g$ や非孔質化処理温度を低くすることができる。

【0030】共重合する他の重合性単量体の少なくとも一種はアクリル酸エステルのような不飽和カルボン酸のエステルまたは脂肪酸ビニルエステルであることが好ましい。塩化ビニルとの均一な共重合のしやすさや取り扱いの容易性から共重合する他の少なくとも一種の重合性単量体は酢酸ビニルであることがより好ましい。たとえば塩化ビニル-酢酸ビニル系の2元あるいは3元以上の共重合体からなるラテックスがとりわけ好ましく使用される。

【0031】さらにラテックスのエマルジョン状態が安定化し、これを用いて得られるラテックスを含む多孔質層における粒子間および下層との密着性が向上し、さらにインクとの親和性が適度にあがるためインク透過性が向上し、また非孔質化処理のための温度を低くすることができるため、使用されるラテックスとしては、塩化ビニル単量体の少なくとも一種以上とアクリル酸エステルまたは脂肪酸エステルの少なくとも一種以上とカルボキシル基をもつ重合性単量体の少なくとも一種以上が含まれる3元以上の共重合体であることがさらに好ましい。たとえば塩化ビニル-酢酸ビニル-アクリル酸系の3元以上の共重合体からなるラテックスがとりわけ好ましく使用される。

【0032】このような熱可塑性樹脂粒子を含む多孔質層は、基材もしくはその上に設けられた顔料層から容易に剥離しないようにするために、ある程度の機械的強度が必要であり、多孔質層の密着性（耐擦過性）をあげるためには、熱可塑性樹脂粒子を部分融着させることが望

ましい。このような部分融着は、熱可塑性樹脂粒子のガラス転移温度（ $T_g$ ）以上であり、且つ最低造膜温度以下の温度で加熱処理することによりなされ、その際、部分融着を容易にするためにごく微量のバインダー、例えばポリビニルアルコールを添加してもよい。部分融着の温度は、好ましくはガラス転移温度+10℃以上、より好ましくはガラス転移温度+20℃以上、さらに好ましくはガラス転移温度+40℃以上の範囲である。二種以上の熱可塑性樹脂粒子を使用する場合のガラス転移温度とは、一番低いガラス転移温度を持つ熱可塑性樹脂のガラス転移温度をいう。

【0033】本発明でいう熱可塑性樹脂粒子が部分的に融着している状態とは、図1に模式的に示すように、隣接する少なくとも2つの熱可塑性樹脂粒子1が加熱により溶融し、互いにアレイ状に結合している状態を指す。また熱可塑性樹脂粒子1間の結合状態としては、その結合断面積が、熱可塑性樹脂粒子1の平均粒子径を $r$ としたとき、 $\pi r^2/400 \sim \pi r^2$ 、更には $\pi r^2/200 \sim \pi r^2/4$ の範囲であることが好ましい。

【0034】また熱可塑性樹脂を含む多孔質層は、その表面の空隙率を10%以上50%以下、更には20%以上40%以下とすることが、インク吸収性と耐擦過性をより良好にするために好ましい。ここでいう表面の空隙率とは、多孔質層表面に占める空隙面積の割合であり、熱可塑性樹脂を含む多孔質層の表面のSEM写真（1万倍～5万倍）をとり、表示面積中に含まれる空隙面積の割合をデジタル画像としてパソコンに取り込み算出する。

【0035】従来では、かかる機械的強度を増すための方法の一つとして、最低造膜温度の異なるラテックスを2種以上混合して用いた例があるが、この方法では多孔質層にクラックが生じてしまい、加熱などの非孔質化処理を施してもこの履歴が残るため耐候性やマイグレーションが改善されない場合が多い。

【0036】またインク吸収速度の改善や適度な印字ドット径を得るためには、使用する熱可塑性樹脂粒子の平均粒子径とその粒度分布を調整することが重要であり、熱可塑性樹脂粒子としては、平均粒子径が0.1～5.0 $\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、該粒子径の分布幅が $3\sigma$ （ $\sigma$ は標準偏差）以内であり、且つ平均粒子径の1/5以下の粒子の割合が10%以下であるものが好ましい。

【0037】平均粒子径としては、より好ましくは0.1～3 $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは0.2～2 $\mu\text{m}$ 、最も好ましくは0.2～0.8 $\mu\text{m}$ の範囲である。この平均粒子径が0.1 $\mu\text{m}$ 未満であると、熱可塑性樹脂層の絶対的な空隙容積が小さくなり、さらに $T_g$ 近傍の温度でも軟化しはじめて空隙をふさぐことがあり、インク吸収性、画質が低下しやすい。また平均粒子径が5 $\mu\text{m}$ を越えると、印字後、非孔質化処理を行った場合、表面が平滑化しにくくなり光沢度が低下しやすい。

【0038】また粒子径分布が $3\sigma$ を越えたり、平均粒子径の $1/5$ 以下の粒子の割合が10%を越えると、小さな粒子が大きな粒子の周囲に細密充填され、空孔が埋まってしまい、インク吸収性や画質が低下しやすい。

【0039】熱可塑性樹脂粒子を含む多孔質層には、さらに紫外線吸収剤を含ませてもよい。紫外線吸収剤を含ませることにより、インクにより形成される画像の変色はもちろん熱可塑性樹脂の変色も一層抑えられるのでさらに望ましい。

【0040】かかる熱可塑性樹脂粒子を含む多孔質層は、熱可塑性樹脂粒子の固形分が10～50重量%になるように調製した塗料を、基材もしくはその上に設けられた顔料層に塗布し、好ましくは熱可塑性樹脂の $T_g$ 以上であり、且つMFT以下の温度で加熱処理して得ることができる。

【0041】熱可塑性樹脂粒子の塗工量としては、印字後の処理により表面光沢を持たせ、干渉色を発現させず、また保護膜としての機能を十分に発揮させる程度の厚さが必要であり、通常 $2\sim 10\mu m$ になるように塗工されるのが好ましい。

【0042】本発明で使用される基材としては、透明、不透明のいずれの基材でも使用でき、たとえば、上質紙、中質紙、アート紙、ボンド紙、レジンコート紙、バライタ紙などの紙類、ポリエチレンテレフタレート、ジアセテート、トリアセテート、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリアクリレート、などのプラスチックからなるフィルムなどが使用できる。但し、インク受容層を熱可塑性樹脂粒子を含む多孔質層のみで構成する場合、基材としては、インク吸収性のある紙や多孔性樹脂等を使用することが好ましい。

【0043】基材として紙を使用する場合、繊維状物質からなる基紙の表面を硫酸バリウムでコートし、表面のベック平滑度を400秒以上で、且つ白色度を87%以上に調整してなる基材を使用することが、銀塩写真に匹敵するような画像が得られるので、とりわけ好ましい。

【0044】ここで用いる硫酸バリウムとしては、その平均粒子径が $0.4\sim 1.0\mu m$ の範囲、より好ましくは $0.4\sim 0.8\mu m$ の範囲のものが望ましい。このような範囲の粒子径を有する硫酸バリウムを使用することで、所望の白色度、光沢度、インクの溶媒吸収性を満足させることができる。

【0045】硫酸バリウムを結着させるためのバインダーとしては、ゼラチンが好ましく、硫酸バリウム100重量部に対して6～12重量部の割合で用いられる。

【0046】硫酸バリウムの基紙への塗工量としては、インクの溶媒吸収性及び表面の平滑性を付与するために、 $20\sim 40g/m^2$ の範囲が好ましい。

【0047】硫酸バリウム層の平滑度があまり高いとインク吸収性の低下を招きやすいので、その平滑度は好ましくは600秒以下、より好ましくは500秒以下にす

ることが望ましい。

【0048】本発明の記録媒体のより好ましい態様は、最表層の下層として、顔料を含むインク受容層を設けたものである。

【0049】インク受容層は、最表層に付与されたインクを吸収・保持して画像が形成される層であり、顔料を主体としてなる多孔質層である。

【0050】使用される顔料としては、シリカ、炭酸カルシウム、アルミナ水和物等が挙げられるが、その中でも染料定着性、透明性の点からアルミナ水和物がとりわけ好ましい。

【0051】アルミナ水和物としては、アルミニウムアルコキシドの加水分解、アルミン酸ナトリウムの加水分解などの公知の方法で製造できる。その形状は繊維状または針状、板状、紡錘状等特に限定されず、また、配向性の有無も問わない。

【0052】本発明で使用するアルミナ水和物は、工業的に市販されているもの、もしくはそれらの原料から加工されたもの等を使用することができ、これらアルミナ水和物の特徴として透明性、光沢性、染料定着性の高いもので且つ、被膜形成時にクラック等の入らず、塗工性の良いものであればさらに良い。工業的に市販されているものとしては、例えば、触媒化成社製のAS-2、AS-3、日産化学社製の520等が挙げられる。

【0053】これらのアルミナ水和物は、通常粒子径が $1\mu m$ 以下と細かいものであり、優れた分散性を有するものであるため、記録媒体に非常に良好な平滑性、光沢性を持たせることができる。

【0054】アルミナ水和物を結着するためのバインダーとしては、水溶性高分子の中から自由に選択することができる。例えば、ポリビニルアルコールまたはその変性体、澱粉またはその変性体、ゼラチンまたはその変性体、カゼインまたはその変性体、アラビアゴム、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどのセルロース誘導体、SBRラテックス、NBRラテックス、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体などの共役ジエン系共重合体ラテックス、官能基変性重合体ラテックス、エチレン酢酸ビニル共重合体などのビニル系共重合体ラテックス、ポリビニルピロリドン、アクリル酸エステル共重合体などが好ましい。これらのバインダーは単独あるいは複数種混合して用いることができる。

【0055】アルミナ水和物とバインダーの混合比は、重量比で、好ましくは $1:1\sim 30:1$ 、より好ましくは $5:1\sim 25:1$ の範囲から任意に選択できる。バインダーの量が上記範囲よりも少ない場合はインク受容層の機械的強度が不足する場合があります、ひび割れや粉落ちが発生する傾向がある。また、上記範囲よりも多い場合は細孔容積が少なくなってインクの吸収性が低下する場合があります。

【0056】インク受容層を形成するための塗工液には、アルミナ水和物及びバインダーに加え、必要に応じて分散剤、増粘剤、pH調整剤、潤滑剤、流動性変性剤、界面活性剤、消泡剤、耐水化剤、離型剤、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤などを添加することも可能である。

【0057】アルミナ水和物の基材への塗工量としては、染料定着性をもたせるためには $10\text{ g/m}^2$ 以上が好ましく、基材がインク吸収性を有しない場合、塗工量としては $30\sim 50\text{ g/m}^2$ の範囲がより好ましく、基材がインク吸収性を有する場合、塗工量としては $20\sim 40\text{ g/m}^2$ の範囲がより好ましい。

【0058】塗工・乾燥方法は特に限定されないが、必要に応じてアルミナ水和物及びバインダーに焼成処理を施す等も可能である。かかる焼成処理を施すことにより、バインダーの架橋強度が上がり、インク受容層の機械的強度が向上し、また、アルミナ水和物層の表面光沢が向上する。

【0059】本発明では、記録媒体のインク受容層にインクを付与し、次いで必要に応じ最表層である熱可塑性樹脂粒子を含む多孔質層を非孔質化（透明化）することにより印字物を得るものである。

【0060】記録媒体にインクを付与する方法としては、簡便さの点でインク液滴を飛翔させるインクジェット方式が好ましく、その中でも、高速印字、高精細印字を可能とする点で、インクに熱エネルギーを作用させてインク滴を形成する方式であるバブルジェット方式を採用することが好ましい。

【0061】熱可塑性樹脂粒子を含む多孔質層を非孔質化する方法としては、加熱処理が好ましく、かかる処理を施すことで、耐水性、耐光性等の耐候性が良好となり、画像に光沢を付与することができ、印字物の長期保存を可能とする。

【0062】この時の加熱温度としては、熱可塑性樹脂粒子の流動温度以上、より好ましくは最低造膜温度（MFT）以上であることが望ましく、熱可塑性樹脂の種類によっても異なるが、非孔質化後の表面性を考慮すると、 $70^\circ\text{C}\sim 180^\circ\text{C}$ の範囲が好ましい。

【0063】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0064】実施例 1

米国特許明細書第 4242271 号に記載された方法に従ってアルミニウムオクタキンドを合成し、これを加水分解、解膠法によるアルミナ水和物のコロイダルゾルを合成した。

【0065】上記アルミナ水和物のコロイダルゾルを濃縮して 15 重量%の溶液を得た。一方、ポリビニルアルコール（商品名：PVA117、クラレ社製）をイオン

交換水に溶解して 10 重量%の溶液を得た。この 2 種の溶液を、アルミナ水和物の固形分とポリビニルアルコールの固形分が重量比で 10 : 1 になるように、混合し、攪拌して分散液を得た。

【0066】この分散液をポリエチレンテレフタレートフィルム上にダイコートして、アルミナ水和物を含む多孔質層を形成した。この多孔質層の厚みは約  $40\text{ }\mu\text{m}$  であった。

【0067】この多孔質層上に、固形分 15% の塩化ビニル-酢酸ビニル-アクリル酸系ラテックス（平均粒子径  $0.6\text{ }\mu\text{m}$ 、 $0.12\text{ }\mu\text{m}$  以下の粒子の割合 7.5%、 $T_g: 65^\circ\text{C}$ 、 $MFT: 127^\circ\text{C}$ ）をバーコーターにて塗布し、 $65^\circ\text{C}$  で乾燥して、約  $5\text{ }\mu\text{m}$  の厚さの多孔質ラテックス層を形成し、本発明の記録媒体を得た。

【0068】得られたラテックス層を SEM で観察したところ、ラテックス粒子が部分的に融着しているのが確認された。この記録媒体に対して、下記組成のインクをインクジェットプリンタ（商品名：BJC610JW、キヤノン製）に搭載して画像を形成した後、 $140^\circ\text{C}$  で熱処理してラテックス層を非孔質化し、写真画質の印字物を得た。

【0069】インク組成

|                       |        |
|-----------------------|--------|
| 染料（下記の Y, M, C 又は Bk） | 3 重量部  |
| グリセリン                 | 7 重量部  |
| チオジグリコール              | 7 重量部  |
| 水                     | 83 重量部 |

染料

Y : C. I. ダイレクトイエロー 86

M : C. I. アシッドレッド 35

C : C. I. ダイレクトブルー 199

Bk : C. I. フードブラック 2

【0070】この印字物に対して画像濃度、耐候性、印字ドットの状態を評価し、また記録媒体に対しては耐擦過性、インク吸収性の評価を行った。その結果を表 1 に示す。

【0071】a) 画像濃度：マクベス反射濃度計 RD-918 を用いて評価した。

b) 耐候性：印字物を 8 日間、屋外に放置し、画像の変化を観察した。画像に変化がなく、耐光性、耐水性、耐湿性、耐酸性に優れているものを○、いずれかにやや変化があるが実用上問題ないものを△とし、いずれかに明確に変化があるものを×とした。

c) 耐擦過性：記録媒体上に  $800\text{ g}$  の重りを載せてこすり、傷がつかないものを○、わずかにきずがつくものを△、きずが多数つくものを×とした。

d) インク吸収性：印字物の色、特にインクの打ち込み量の多い合成色どうしの境界部の滲み（ブリーディング）およびビーディングを観察し、その程度により○：無し、△：ややあるが実用上問題ないもの、×：明確にありとした。



e) 印字ドット状態：リファレンスとして熱可塑性樹脂粒子を含む多孔質層を最表層として含まない記録媒体を用いた場合に印字物の印字ドットを観察し、レファレンスと比べて、印字ドット径が大きくなってかつドットの形状が真円状にきれいに形成されているものを○、ドットの形状がやや小さいか、やや変形しているが実用上問題ないものを△、ドット径が明確に小さくなりさらにドットの形状が歪んだり色むらのあるものを×とした。

#### 【0072】実施例2

インク受容層までは実施例1と同様に作成し、インク受容層上にスチレン系ラテックス（商品名：LX303、日本ゼオン社製、 $T_g$ ：100℃、最低造膜温度：120℃）に対し、固形分比3%のPVAを混合したものをバーコーターにて塗布し、50℃で乾燥し、さらに103℃で5秒加熱処理することにより、約5 $\mu$ mの厚さの

多孔質ラテックス層を形成し、本発明の記録媒体を得た。

【0073】得られたラテックス層をSEMで観察したところ、ラテックス粒子が部分的に融着しているのが確認された。またラテックス層表面の空隙率は15%であった。

【0074】この記録媒体に対して、実施例1と同様に印字を行なった。評価結果を表1に示した。

#### 【0075】比較例1

実施例1において用いたラテックスをSBR系（商品名：LX382、日本ゼオン社製）に代えたことを除き、実施例1と同様にして記録媒体を形成し、印字物を作成した。その評価結果を表1に示す。

#### 【0076】

#### 【表1】

表 1

|             | 実施例1 | 実施例2 | 比較例1 |
|-------------|------|------|------|
| ラテックス<br>ΔE | 11.3 | 12.0 | 32.5 |
| 濃度 (O.D.)   |      |      |      |
| ブラック        | 1.8  | 1.9  | 1.9  |
| イエロー        | 1.7  | 1.7  | 1.8  |
| マゼンタ        | 2.2  | 2.2  | 2.2  |
| シアン         | 2.4  | 2.4  | 2.3  |
| インク吸収性      | △    | △    | △    |
| 印字ドット状態     | △    | △    | △    |
| 耐候性         | ○    | ○    | ×    |
| 耐擦過性        | ○    | ○    | ×    |

#### 【0077】実施例3～6

実施例1において用いたラテックスを表2のものに代えたことを除き、実施例1と同様にして記録媒体を形成し、印字物を作成した。その評価結果を表2に示す。表2に示すいずれの材料も、最低造膜温度が50℃以上で、ガラス転移温度と最低造膜温度の差が10℃以上の

ものである。また、実施例3、実施例4、実施例5及び実施例6のそれぞれの空隙率は順に、15%、40%、18%及び17%であった。

#### 【0078】

#### 【表2】

表 2

|             | 実施例3                                  | 実施例4                     | 実施例5                                    | 実施例6                                   |
|-------------|---------------------------------------|--------------------------|---|--|
| ラテックス       | スチレン-アクリル系<br>(日本合成ゴム社製<br>SX865 (B)) | 塩ビ系<br>(日本ゼオン社製<br>G151) | アクリル酸エステル共重合系<br>(ダイセル社製<br>セビアン A4620) | 塩ビ-アクリル共重合系<br>(日信化学工業社製<br>ビニプラン 683) |
| ラテックス<br>ΔE | 18.2                                  | 16.5                     | 10.5                                    | 12.3                                   |
| 濃度 (O.D.)   |                                       |                          |   |  |
| ブラック        | 1.5                                   | 1.8                      | 2.0                                     | 1.8                                    |
| イエロー        | 1.5                                   | 1.6                      | 2.0                                     | 1.7                                    |
| マゼンタ        | 1.7                                   | 2.1                      | 2.2                                     | 2.1                                    |
| シアン         | 1.5                                   | 2.2                      | 2.2                                     | 2.2                                    |
| インク吸収性      | △                                     | △                        | △                                       | △                                      |
| 印字ドット状態     | △                                     | △                        | △                                       | △                                      |
| 耐候性         | △                                     | ○                        | ○                                       | ○                                      |
| 耐擦過性        | △                                     | △                        | △                                       | △                                      |

## 【0079】実施例7

アルミニウムイソプロポキシドの加水分解・解膠法により、アルミナ水和物（ゾル）を得た。

【0080】このアルミニウムゾルを用いた以外は実施例1と全く同様な方法で多孔質層を形成した。この多孔質層の厚みは約40μmであった。

【0081】さらにこの多孔質層上に、実施例1と同様に、約5μmの厚さの多孔質ラテックス層を形成し、本発明の記録媒体を得た。

【0082】この記録媒体に対して、実施例1と同様に画像を形成した後、ラテックス層を非孔質化し、写真画質の印字物を得た。評価結果を表3に示す。

## 【0083】

## 【表3】

表 3

|           | 実施例7 |
|-----------|------|
| 濃度 (O.D.) |      |
| ブラック      | 1.7  |
| イエロー      | 1.6  |
| マゼンタ      | 2.2  |
| シアン       | 2.3  |
| インク吸収性    | ○～△  |
| 印字ドット状態   | △    |
| 耐候性       | ○    |
| 耐擦過性      | ○    |

## 【0084】実施例8

坪量180g/m<sup>2</sup>、ステキヒトサイズ度230秒、ベック平滑度355秒の木材パルプと填料からなる原紙を用い、この上に平均粒径0.7μmの硫酸バリウム105重量部、ゼラチン10重量部、ポリエチレングリコール3.5重量部、クロム明礬0.5重量部を配合し、30g/m<sup>2</sup>塗布した。その後スーパーカレンダー処理にて表面平滑化処理を行って表面平滑度430秒の基材を得た。

【0085】この基材上に、実施例1と同様に、アルミナ水和物を含み、厚さが約30μmの多孔質層を形成した。

【0086】さらにこの多孔質層上に、実施例1と同じ材質で、平均粒子径0.7μmのものにより多孔質ラテックス層を形成し、本発明の記録媒体を得た。

【0087】この記録媒体に対して、実施例1と同様に画像を形成した後、ラテックス層を非孔質化し、写真画質の印字物を得た。評価結果を表4に示す。

## 【0088】

## 【表4】

表 4

|           | 実施例8 |
|-----------|------|
| 濃度 (O.D.) |      |
| ブラック      | 2.1  |
| イエロー      | 1.8  |
| マゼンタ      | 2.3  |
| シアン       | 2.4  |
| インク吸収性    | ○    |
| 印字ドット状態   | ○    |
| 耐候性       | ○    |
| 耐擦過性      | ○    |

## 【0089】実施例9

坪量140g/m<sup>2</sup>、ステキヒトサイズ度230秒、ベック平滑度330秒の原紙を用いたことを除き、実施例8と全く同様な方法で基材上にアルミナ水和物を含む多孔質層を設けたシートを作成した。次にこの基材の多孔質層塗布面とは逆の面（裏面）にポリビニルアルコール5%溶液をパーコーターにて塗布した。さらに表面の多孔質層上に、実施例1と同様の多孔質ラテックス層を形成した。

【0090】この記録媒体に対して、実施例1と同様に画像を形成したところ平面性が良好であった。実施例1と同様に非孔質化し印字物を得た。その評価結果を表5に示す。

## 【0091】

【表5】

表 5

|           | 実施例9 |
|-----------|------|
| 濃度 (O.D.) |      |
| ブラック      | 2.1  |
| イエロー      | 1.8  |
| マゼンタ      | 2.3  |
| シアン       | 2.4  |
| インク吸収性    | ○    |
| 印字ドット状態   | ○    |
| 耐候性       | ○    |
| 耐擦過性      | ○    |

## 【0092】

【発明の効果】本発明によれば、長期間保存に対しても記録媒体の変色を生ぜず、インク吸収性が良好であり、耐擦過性に優れた新規な記録媒体を提供することができる。

【0093】又本発明の記録方法によれば、画像濃度及び光沢度が高い、銀塩写真並みの高画質の印字物を得ることができる。

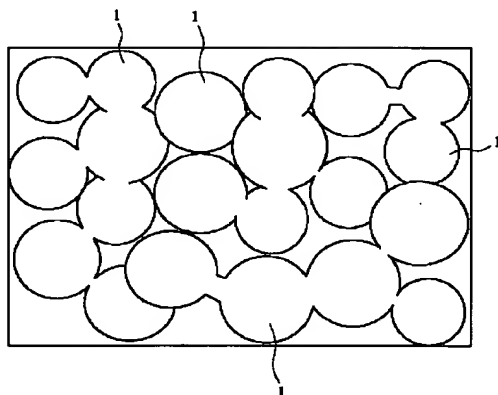
## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明における最表層の部分融着の状態を示す拡大図である。

## 【符号の説明】

1 熱可塑性樹脂粒子

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 小俣 亜子

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ  
ン株式会社内

**\* NOTICES \***

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**


---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] This invention relates to the record medium suitable for the ink jet record method, the ink jet record method using this record medium, and the manufacture method of this record medium.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although an ink jet recording method makes the minute drop of ink fly by the nozzle, is made to adhere to record media, such as paper, and records an image, an alphabetic character, etc., there is which feature with unnecessary ease [ the high-speed low noise and multiple-color-izing ] and development, it is developed by making expansion to a printer into the start to information machines and equipment, such as a copying machine, a word processor, FAX, and a plotter, and it has spread quickly.

[0003] Moreover, the digital camera of high performance, a digital video, and a scanner are cheap in recent years, it is provided, and the spread of personal computers and an opportunity to output conjointly the image information obtained from these by the ink jet recording method are increasing. For this reason, outputting the image which is not inferiority as compared with process printing of a silver salt system photograph or a platemaking method by the ink jet method is called for.

[0004] Therefore, although amelioration of a recording device and a recording method, such as improvement in the speed of record, highly-minute-izing, and full-color-izing, has been performed, an advanced property has come to be required also from a record medium.

[0005] As a property generally required of a record medium under such a condition, it is (1). Thing (2) which whose ink rate of absorption is quick and does not have the blot beyond the need Thing (3) with high printing concentration and coloring nature Thing (4) excellent in weatherability It is mentioned that a glossy image can be offered etc.

[0006] Various proposals are made to this demand. For example, ink absorption is good, in order to obtain a glossy printing sheet, two or more sorts of thermoplastics which differs in minimum film forming temperature is applied to a base material side, and desiccation and carrying out film formation and making a front face produce a crack are indicated by JP,59-22683,A.

[0007] Moreover, in order to raise the water resisting property of an image, and weatherability, the layer which contains a thermoplastics particle in the surface of a pigment layer is prepared, and coat-izing a surface is indicated by JP,59-222381,A, the publication-number No. 55870 [ six to ] official report, this No. 237348 [ seven to ] official report, and this No. 2090 [ eight to ] official report after printing.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the thermoplastics currently indicated in the conventional example has many which are easy to receive discoloration according to an operation of light, and there is an unsuitable thing in the mothball of a record sheet and a printing object.

[0009] Moreover, depending on the class of thermoplastics, a porous layer is not formed well, but the rate of absorption of ink is reduced, or the path of a printing dot becomes small too much, and since the adhesion to the lower layer of a particle or the adhesion between particles is imperfection, it has [ \*\*\*\* / producing a white omission ] the problem that scratch-proof nature is not enough. When a porous layer is furthermore formed into un-\*\*\*\* with heating, it has the problem that do not reduce glossiness or weatherability is not improved.

[0010] Then, the object of this invention solves the above-mentioned conventional trouble, and does not produce discoloration of a record medium and a printing object to prolonged conservation, but is to offer the new record medium, its manufacture method, and the ink jet record method for obtaining ink absorptivity and a printing object with

high image concentration.

[0011]

[Means for Solving the Problem] A record medium of this invention has the maximum surface of porosity containing a thermoplastics particle whose  $\Delta E$  after optical exposure is 20 or less on a base material.

[0012] Moreover, an ink jet record method of this invention makes an ink drop fly to the above-mentioned record medium, is made to adhere to it, and heats said record medium if needed after that.

[0013] Furthermore, a manufacture method of a record medium of this invention is heat-treated at more than glass transition temperature of a thermoplastics particle, and temperature below minimum film forming temperature, and forms said porous maximum surface.

[0014]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the record medium of this invention is explained to details.

[0015] The record medium of this invention prepares the porous layer which contains a thermoplastics particle as the maximum surface, the given ink reaches the base material which has a lower layer, for example, an ink absorbing layer, or ink absorptivity through this porous layer, an image is formed there, and the printing object which it was forming this maximum surface into un-\*\*\*\* subsequently, and whose image concentration was high, and was excellent in weatherability is obtained.

[0016] As the maximum surface, by using the porous layer containing a thermoplastics particle,  $\Delta E$  after optical exposure is 20 or less, and even if saved for a long period of time, it is hard to produce discoloration, and in this invention, the record medium excellent in ink permeability can be formed.

[0017]  $\Delta E$  is the criterion which shows the degree of the photodegradation of resin, and is the color difference before and behind optical exposure. In this invention,  $\Delta E$  uses xenon fade meter (light with a wavelength of 340nm was used and the dose was made into 0.39 W/m<sup>2</sup>) under the environment of the temperature of 63 degrees C, and 70% of humidity, thermoplastics is exposed for 200 hours, the color difference before and behind exposure is measured using color difference meter CMS-500 (the Murakami color company make), and it is JIS. Z It is the value which computed  $\Delta E$  according to the bottom type based on 8730.

[0018]  $\Delta E = \{ (L-L_0)^2 + (a-a_0)^2 + (b-b_0)^2 \}^{1/2}$ , and  $L_0$ ,  $a$ ,  $a_0$ ,  $b$  and  $b_0$  are JIS. Z Based on 8729,  $L$  and  $L_0$  show lightness and  $a$ ,  $a_0$ ,  $b$ , and  $b_0$  show a hue and saturation. Moreover,  $L_0$ ,  $a_0$ , and  $b_0$  show an initial measurement value, and  $L$ ,  $a$ , and  $b$  show the measured value after exposure 200-hour progress.

[0019] Although either will be used as a thermoplastics particle used by this invention if it has the above-mentioned property For example, a vinyl chloride system, a vinylidene-chloride system, a styrene system, acrylic, One of the materials or vinyl chloride vinyl acetate systems of an urethane system, a polyester system, and an ethylene system, Vinyl chloride acrylic, a vinyl chloride vinylidene-chloride system, vinylidene-chloride acrylic, Latexes, such as an SBR system and an NBR system, and the latex of these 2 yuan or more copolymers, for example, latexes, such as an SBR system / NBR system mixture, and vinyl chloride acrylic / vinyl acetate system mixture, are mentioned.

[0020] Since ultraviolet-rays permeability tends to become less than 80% and it is easy to cause photodegradation in the macromolecule unit which constitutes resin in thermoplastics when there is much content of conjugated-double-bond components, such as aromatic series, it is desirable for what does not have a conjugated-double-bond component as thermoplastics to consist of 70% or more still more preferably 50% or more as a unit.

[0021] As for the ultraviolet-rays permeability of the coat after forming a thermoplastics layer into un-\*\*\*\* also in these thermoplastics, it is desirable by the mothball nature of a record medium to use still more preferably what is 90% or more 85% or more.

[0022] Generally as for thermoplastics, the condition changes a lot with temperature. In a low-temperature region, what was a high elastic modulus becomes rubber-like rapidly near glass transition temperature. Almost all thermoplastics carries out lifting fluidization (flow temperature) of the again still more rapid change of an elastic modulus at a pyrosphere which starts film formation near glass transition temperature ( $T_g$ ). the minimum film forming temperature (MFT) of a great portion of thermoplastics -- about -- it is in agreement with  $T_g$ . In this invention, MFT is based on the temperature gradient board method which Protzman and others devised. A temperature gradient board method, "it is indicated by chemistry (Soichi Muroi work, incorporated company macromolecule publication meeting issuance, the March 15, 1986 10th \*\*\*\*\*) P260-261 of a macromolecule latex.

[0023] On the other hand, since it is mainly dependent on intermolecular force, physical characteristics, such as reinforcement of thermoplastics, softening temperature, and flow temperature, have some which serve as MFT only after do not soften even if especially crystalline higher polymer exceeds  $T_g$ , but become flow temperature.

[0024] The thermoplastics which cannot carry out film formation easily even if it exceeds  $T_g$  like the latter is most suitable for forming the porous layer excellent in ink permeability.

[0025] It is desirable in order that using that whose minimum film forming temperature (MFT) is at least 50 degrees C or more as a thermoplastics particle may make formation of the porous layer containing thermoplastics easy. Moreover, as a thermoplastics particle, it is desirable for 10 degrees C or more of 20 degrees C or more of differences of the ease of carrying out of heat-treatment to glass transition temperature (Tg) and minimum film forming temperature (MFT) to be 30 degrees C or more more preferably.

[0026] Moreover, as a thermoplastics particle, it is minimum film forming temperature in order to make non-\*\*\*\*-ized processing after printing easy. (MFT) It is desirable that it is 150 degrees C or less.

[0027] It is desirable to have the above properties as a thermoplastic particle used by this invention, and although it is desirable to use the especially above crystalline high thermoplastics, since such thermoplastics becomes extremely high [ minimum film forming temperature ] simultaneously, that in which molecular arrangement has a property between a crystalline polymer and amorphous polymer is used still more preferably.

[0028] If mothball nature, scratch-proof nature, etc. are good and take into consideration the weatherability after non-\*\*\*\*-ized processing etc. in view of the above thing, the thermoplastics which has the monomer of the vinyl chloride excellent in a membranous mechanical strength, a water resisting property, acid-proof, alkali-proof, the oilproof, the organic solvent-proof, etc. more than a kind will be used preferably.

[0029] The thermoplastics which is a copolymer more than still more desirable vinyl chloride monomer and other monomer kinds is used. Since molecular arrangement is the very hard film which has regularity to some extent, by carrying out copolymerization more than of other polymerization nature monomer kinds, vinyl chloride independent resin can plasticize resin and can make low Tg of thermoplastics, and non-\*\*\*\*-ized processing temperature.

[0030] It is desirable that they are the ester of unsaturated carboxylic acid [ like acrylic ester at least ] whose a kind is of other polymerization nature monomers to copolymerize, or fatty-acid vinyl ester. As for at least other polymerization nature monomers of a kind of copolymerized from the ease of carrying out of uniform copolymerization with a vinyl chloride, or the ease of handling, it is more desirable that it is vinyl acetate. For example, the latex which consists of a 2 yuan or 3 yuan or more copolymer of a vinyl chloride vinyl acetate system divides, and it is used preferably.

[0031] Furthermore the emulsion condition of a latex is stable and adhesion between the particles in the porous layer containing the latex obtained using this and with a lower layer improves. Since ink permeability can improve since compatibility with ink furthermore goes up moderately, and temperature for non-\*\*\*\*-ized processing can be made low, as a latex used It is still more desirable that it is [ of a vinyl chloride monomer ] the 3 yuan or more copolymer of the polymerization nature monomer of more than a kind, acrylic ester, or fatty acid ester which has more than a kind and a carboxyl group at least with which more than a kind is contained at least at least. For example, the latex which consists of a 3 yuan or more copolymer of a vinyl chloride vinyl acetate-acrylic-acid system divides, and it is used preferably.

[0032] A certain amount of [ in order to make it not exfoliate easily from the pigment layer prepared a base material or on it ] mechanical strength is required for the porous layer containing such a thermoplastics particle, and in order to raise the adhesion (scratch-proof nature) of a porous layer, it is desirable to carry out partial welding of the thermoplastics particle. Such partial welding is more than the glass transition temperature (Tg) of a thermoplastics particle, and is made by heat-treating at the temperature below minimum film forming temperature, and in that case, in order to make partial welding easy, it may add the binder of a minute amount, for example, polyvinyl alcohol, very much. The temperature of partial welding is the range of glass transition temperature +40 degrees C or more still more preferably the glass transition temperature of +20 degrees C or more more preferably the glass transition temperature of +10 degrees C or more. The glass transition temperature in the case of using two or more sorts of thermoplastics particles means the glass transition temperature of thermoplastics with the lowest glass transition temperature.

[0033] As it is typically indicated in drawing 1 as the condition that the thermoplastics particle as used in the field of this invention is welding selectively, at least two adjoining thermoplastics particles 1 fuse with heating, and point out the condition of having joined together in the shape of an array mutually. Moreover, as an integrated state between the thermoplastics particles 1, when the joint cross section sets mean particle diameter of the thermoplastics particle 1 to  $r$ , it is desirable  $\pi r^2 / 400$  to  $\pi r^2$ , and that it is the range of  $\pi r^2 / 200$ - $\pi r^2 / 4$  further.

[0034] Moreover, as for the porous layer containing thermoplastics, it is desirable to make voidage of the front face into 40% or less 20 more% or more 50% or less 10% or more in order to make ink absorptivity and scratch-proof nature into fitness more. The voidage of a front face here is the rate of the opening area occupied on a porous layer front face, and a SEM photograph (10,000 times to 50,000 times) of the front face of the porous layer containing thermoplastics is taken, and it incorporates and computes in a personal computer by making into a digital image the rate of the opening area contained in a screen product.

[0035] Although there is an example which was mixed two or more sorts and used the latex from which minimum film forming temperature differs as one of the methods for increasing this mechanical strength in the former, by this method,

a crack arises in a porous layer, and even if it performs non-\*\*\*\*-ized processing of heating etc., in order that this hysteresis may remain, neither weatherability nor migration is improved in many cases.

[0036] Moreover, in order to obtain an improvement of ink rate of absorption and the moderate diameter of a printing dot, it is important to adjust the mean particle diameter and particle size distribution of the thermoplastics particle to be used, the range whose mean particle diameter is 0.1-5.0 micrometers is desirable as a thermoplastics particle, and that whose percentage of 1/5 or less particle of mean particle diameter the distribution width of face of this particle diameter is less than 3mhos (mho is standard deviation), and is 10% or less is desirable.

[0037] As mean particle diameter, it is 0.1-3 micrometers more preferably. It is 0.2-2 micrometers still more preferably. It is the range of 0.2-0.8 micrometers most preferably. If this mean particle diameter is less than 0.1 micrometers, the absolute hole capacity of a thermoplastics layer will become small, it will begin to soften also at the temperature near the Tg further, a hole may be taken up, and ink absorptivity and image quality will tend to deteriorate. Moreover, after printing, if mean particle diameter exceeds 5 micrometers, when non-\*\*\*\*-ized processing is performed, it will be hard coming to graduate a front face, and glossiness will tend to fall.

[0038] Moreover, if particle size distribution exceeds 3mhos or the rate of 1/5 or less particle of mean particle diameter exceeds 10%, minute restoration will be carried out, a hole will be buried with the perimeter of a particle with a small, big particle, and ink absorptivity and image quality will tend to fall to it.

[0039] An ultraviolet ray absorbent may be further included in the porous layer containing a thermoplastics particle. By including an ultraviolet ray absorbent, since discoloration of thermoplastics is also suppressed further, of course, discoloration of the image formed in ink is still more desirable.

[0040] The porous layer containing this thermoplastics particle applies the coating prepared so that the solid content of a thermoplastics particle might become 10 - 50% of the weight to the pigment layer in which it was prepared a base material or on it, is more than Tg of thermoplastics preferably, and can heat-treat and obtain it at the temperature below MFT.

[0041] The thickness of the degree which surface gloss is given [ degree ] by processing after printing, and does not make the interference color discover as an amount of coating of a thermoplastics particle, and fully demonstrates the function as a protective coat is required, and it is desirable that coating is carried out so that it may usually be set to 2-10 micrometers.

[0042] The film which can use it with transparence and any opaque base material, for example, consists of plastics, such as papers, such as paper of fine quality, a report grade paper, art paper, bond paper, resin coat paper, and a baryta paper, polyethylene terephthalate, diacetate, triacetate, a polycarbonate, polyethylene, and polyacrylate, as a base material used by this invention can be used. However, when it constitutes an ink absorbing layer only from a porous layer containing a thermoplastics particle, it is desirable to use paper with ink absorptivity, porous resin, etc. as a base material.

[0043] Since an image with which it is equal to a film photo using the base material which the coat of the front face of the base paper which consists of fibrous material is carried out with a barium sulfate, and is 400 seconds or more about the surface Beck smoothness, and comes to adjust a whiteness degree to 87% or more is obtained when using paper as a base material, it is especially desirable.

[0044] the range the mean particle diameter of whose is 0.4-1.0 micrometers as a barium sulfate used here -- the thing of the range of 0.4-0.8 micrometers is more preferably desirable. A desired whiteness degree, glossiness, and the solvent absorptivity of ink can be satisfied to use the barium sulfate which has the particle diameter of such a range.

[0045] As a binder for making a barium sulfate bind, gelatin is desirable and is used at a rate of 6 - 12 weight section to the barium-sulfate 100 weight section.

[0046] As an amount of coating to the base paper of a barium sulfate, in order to give the solvent absorptivity of ink, and surface smooth nature, the range of 20 - 40 g/m<sup>2</sup> is desirable.

[0047] Since it will be easy to cause lowering of ink absorptivity if the smoothness of a barium-sulfate layer is not much high, as for the smoothness, it is preferably desirable to make it 500 or less seconds more preferably 600 or less seconds.

[0048] The more desirable mode of the record medium of this invention prepares the ink absorbing layer containing a pigment as a lower layer of the maximum surface.

[0049] An ink absorbing layer is a layer in which the ink given to the maximum surface is absorbed and held and an image is formed, and is a porous layer which becomes considering a pigment as a subject.

[0050] As a pigment used, although a silica, a calcium carbonate, hydrated alumina, etc. are mentioned, it divides [ hydrated alumina ] from the point of color fixable and transparency and is desirable also in it.

[0051] As hydrated alumina, it can manufacture by well-known methods, such as hydrolysis of an aluminum alkoxide, and hydrolysis of a sodium aluminate. the configuration -- cilia -- a \*\* or a needle, tabular, especially fusiform, etc. are



not limited, and the existence of a stacking tendency is not asked, either.

[0052] The thing marketed industrially or the thing processed from those raw materials can be used, transparency, glossiness, and color fixable are high as a feature of these hydrated alumina, and a crack etc. does not enter at the time of coat formation, but the hydrated alumina used by this invention is still better if coating nature is good. as what is marketed industrially -- a catalyst -- formation -- the 520 grades by shrine 2 [ AS-], AS-3, and the Nissan chemistry company are mentioned.

[0053] These hydrated alumina has particle diameter as fine as 1 micrometer or less, and since it is what has the outstanding dispersibility, it can usually give very good smooth nature and glossiness to a record medium.

[0054] As a binder for binding hydrated alumina, it can choose freely out of a water soluble polymer. For example, polyvinyl alcohol or its denaturation object, starch, or its denaturation object, Gelatin or its denaturation object, casein or its denaturation object, gum arabic, Cellulosics, such as a carboxymethyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, and hydroxypropyl methylcellulose, Conjugated diene system copolymer latexes, such as an SBR latex, an NBR latex, and a methyl methacrylate-butadiene copolymer, Vinyl system copolymer latexes, such as a functional-group denaturation polymer latex and an ethylene-vinyl acetate copolymer, a polyvinyl pyrrolidone, an acrylic ester copolymer, etc. are desirable. these binders are independent -- or two or more sorts can be mixed and it can use.

[0055] the mixing ratio of hydrated alumina and a binder -- a weight ratio -- it is -- desirable -- 1:1-30:1 -- it can be more preferably chosen from the range of 5:1-25:1 as arbitration. When there are few amounts of a binder than the above-mentioned range, there is an inclination which the mechanical strength of an ink absorbing layer may be insufficient, and a crack and powder omission generate. Moreover, when [ than the above-mentioned range ] more, pore volume may decrease and the absorptivity of ink may fall.

[0056] In the coating liquid for forming an ink absorbing layer, it is also possible to add a dispersant, a thickener, pH regulator, lubricant, a fluid modifier, a surfactant, a defoaming agent, a deck-watertight-luminaire-ized agent, a release agent, a fluorescent brightener, an ultraviolet ray absorbent, an antioxidant, etc. if needed in addition to hydrated alumina and a binder.

[0057] As an amount of coating to the base material of hydrated alumina, when a base material does not have ink absorptivity, as an amount of coating, the range of 30 - 50 g/m<sup>2</sup> is more desirable, and when a base material has ink absorptivity, as an amount of coating, the range of 20 - 40 g/m<sup>2</sup> is more desirable [ in order to give color fixable, two or more 10 g/m is desirable, and ].

[0058] Although especially coating and the desiccation method are not limited, it is possible to perform baking processing to hydrated alumina and a binder if needed etc. By performing this baking processing, the mechanical strength of bridge formation reinforcement of a binder of a riser and an ink absorbing layer improves, and the surface gloss of a hydrated alumina layer improves.

[0059] In this invention, ink is given to the ink absorbing layer of a record medium, and a printing object is obtained by forming into un-\*\*\*\* the porous layer which subsequently contains the thermoplastics particle which is the maximum surface if needed (rarefaction).

[0060] The ink jet method which makes an ink drop fly in respect of simplicity as a method of giving ink to a record medium is desirable, and it is desirable to adopt the Bubble Jet which is the point which enables high-speed printing and highly minute printing also in it, and is a method which heat energy is made to act on ink and forms an ink drop.

[0061] As the method of forming the porous layer containing a thermoplastics particle into un-\*\*\*\*, heat-treatment is desirable, by performing this processing, weatherability, such as a water resisting property and lightfastness, becomes good, and can give gloss to an image, and the mothball of a printing object is made possible.

[0062] Although it is desirable that it is more than minimum film forming temperature (MFT) more preferably and it changes also with classes of thermoplastics more than the flow temperature of a thermoplastics particle as a heating temperature at this time, when the front-face nature after \*\*\*\*[ non-]-izing is taken into consideration, the range of 70 degrees C - 180 degrees C is desirable.

[0063]

[Example] Although an example is given and this invention is explained still more concretely hereafter, this invention is not limited to these.

[0064] Aluminum OKUTAKISHIDO was compounded according to the method indicated by example 1 U.S. Pat. No. 4242271, and the colloidal sol of hydrated alumina according this to hydrolysis and an amalgam-decomposition method was compounded.

[0065] The colloidal sol of the above-mentioned hydrated alumina was condensed, and 15% of the weight of the solution was obtained. On the other hand, polyvinyl alcohol (trade name-VA117, Kuraray Co., Ltd. make) was dissolved in ion exchange water, and 10% of the weight of the solution was obtained. It mixed and two sorts of these



solutions were stirred so that the solid content of hydrated alumina and the solid content of polyvinyl alcohol might be set to 10:1 by the weight ratio, and dispersion liquid were obtained.

[0066] The die coat of these dispersion liquid was carried out on the polyethylene terephthalate film, and the porous layer containing hydrated alumina was formed. The thickness of this porous layer was about 40 micrometers.

[0067] On this porous layer, the vinyl chloride vinyl acetate-acrylic-acid system latex (comparatively 7.5%, Tg: 65 degrees C, MFT: 127 degrees C) of 15% of solid content was applied in the bar coating machine, it dried at 65 degrees C, the porosity latex layer with a thickness of about 5 micrometers was formed, and the record medium of this invention was obtained. [ The mean particle diameter of 0.6 micrometers and a particle 0.12 micrometers or less ]

[0068] When the obtained latex layer was observed by SEM, it was checked that the latex particle is welding selectively. After carrying the ink of the following presentation in the ink jet printer (trade name: BJC610JW, Canon make) and forming an image to this record medium, it heat-treated at 140 degrees C, the latex layer was formed into un\*\*\*\*, and the printing object of photograph image quality was obtained.

[0069] An ink presentation color (following Y, M, C, or Bk) Three weight sections glycerol Seven weight sections thiodiglycol 7 weight \*\*\*\* 83 weight sections color Y:C.I. direct yellow 86 -- M:C.I. acid red 35 C:C.I. direct blue 199 Bk:C.I. hood black 2 [0070] The condition of image concentration, weatherability, and a printing dot was evaluated to this printing object, and assessment of scratch-proof nature and ink absorptivity was performed to the record medium. The result is shown in a table 1.

[0071] a) Image concentration : it evaluated using Macbeth reflection density meter RD-918.

b) Weatherability : the printing object was left to the outdoors for eight days, and change of an image was observed. There was no change in an image, although O and either had change a little in the thing excellent in lightfastness, a water resisting property, moisture resistance, and acid resistance, the practically satisfactory thing was made into \*\*, and what has change in either clearly was made into x.

c) Scratch-proof nature : that to which 800g weight is carried and rubbed, O takes lessons for what a blemish does not attach on a record medium, and what a flaw attaches slightly is taken by many \*\*s and flaws was made into x.

d) ink absorptivity: -- a blot (bleeding) and beading of the boundary section of combination color with many the colors of a printing object, especially the amounts of placing of ink -- observing -- to that extent -- alike -- more -- O:nothing and \*\*: -- a little -- oh, \*\* is satisfactory practically -- a thing and x: -- it is clearly and \*\*(ed).

Printing dot condition : e) When the record medium which does not contain the porous layer which contains a thermoplastics particle as a reference as the maximum surface is used, observe the printing dot of a printing object. Compared with a reference, that in which the configuration of a dot is finely formed in the shape of a perfect circle by the diameter of a printing dot becoming large O, Although the configuration of a dot was a little small or was deforming a little, what \*\* and the diameter of a dot become small clearly, and the configuration of a dot is further distorted or has an irregular color in a practically satisfactory thing was made into x.

[0072] example 2 ink absorbing layer \*\*\*\* -- an example 1 -- the same -- creating -- an ink absorbing layer top -- a styrene system latex (trade name: -- LX303 and the Nippon Zeon Co., Ltd. make --) Tg:100 degree C and minimum-film-forming-temperature:120 degree C -- receiving -- a solid content ratio -- by applying what mixed 3% of PVA in a bar coating machine, drying at 50 degrees C, and heat-treating for 5 seconds at 103 more degrees C, the porosity latex layer with a thickness of about 5 micrometers was formed, and the record medium of this invention was obtained.

[0073] When the obtained latex layer was observed by SEM, it was checked that the latex particle is welding selectively. Moreover, the voidage of a latex layer front face was 15%.

[0074] It printed like the example 1 to this record medium. The assessment result was shown in a table 1.

[0075] Except for having replaced with the SBR system (trade name: LX382, Nippon Zeon Co., Ltd. make) the latex used in example of comparison 1 example 1, the record medium was formed like the example 1 and the printing object was created. The assessment result is shown in a table 1.

[0076]

[A table 1]

表 1

|              | 実施例1 | 実施例2 | 比較例1 |
|--------------|------|------|------|
| ラテックス<br>Δ E | 11.3 | 12.0 | 32.5 |
| 濃度 (O.D.)    |      |      |      |
| ブラック         | 1.8  | 1.9  | 1.9  |
| イエロー         | 1.7  | 1.7  | 1.8  |
| マゼンタ         | 2.2  | 2.2  | 2.2  |
| シアン          | 2.4  | 2.4  | 2.3  |
| インク吸収性       | △    | △    | △    |
| 印字ドット状態      | △    | △    | △    |
| 耐候性          | ○    | ○    | ×    |
| 耐擦過性         | ○    | ○    | ×    |

[0077] Except for having replaced with the thing of a table 2 the latex used in three to example 6 example 1, the record medium was formed like the example 1 and the printing object was created. The assessment result is shown in a table 2. Minimum film forming temperature is 50 degrees C or more, and the difference of glass transition temperature and minimum film forming temperature of any material shown in a table 2 is a thing 10 degrees C or more. Moreover, each voidage of an example 3, an example 4, an example 5, and an example 6 was 15%, 40%, 18%, and 17% in order.

[0078]

[A table 2]

表 2

|              | 実施例3                                  | 実施例4                     | 実施例5                                    | 実施例6                                   |
|--------------|---------------------------------------|--------------------------|---|--|
| ラテックス        | スチレン-アクリル系<br>(日本合成ゴム社製<br>SX865 (B)) | 塩ビ系<br>(日本ゼオン社製<br>G151) | アクリル酸エステル共重合系<br>(ダイセル社製<br>セビアン A4620) | 塩ビ-アクリル共重合系<br>(日信化学工業社製<br>ビニプラン 683) |
| ラテックス<br>Δ E | 18.2                                  | 16.5                     | 10.5                                    | 12.3                                   |
| 濃度 (O.D.)    |                                       |                          |   |  |
| ブラック         | 1.5                                   | 1.8                      | 2.0                                     | 1.8                                    |
| イエロー         | 1.5                                   | 1.6                      | 2.0                                     | 1.7                                    |
| マゼンタ         | 1.7                                   | 2.1                      | 2.2                                     | 2.1                                    |
| シアン          | 1.5                                   | 2.2                      | 2.2                                     | 2.2                                    |
| インク吸収性       | △                                     | △                        | △                                       | △                                      |
| 印字ドット状態      | △                                     | △                        | △                                       | △                                      |
| 耐候性          | △                                     | ○                        | ○                                       | ○                                      |
| 耐擦過性         | △                                     | △                        | △                                       | △                                      |

[0079] Hydrated alumina (sol) was obtained by hydrolysis and the amalgam-decomposition method of example 7 aluminum isopropoxide.

[0080] The porous layer was formed by the completely same method as an example 1 except having used this aluminum sol. The thickness of this porous layer was about 40 micrometers.

[0081] Furthermore, on this porous layer, like the example 1, the porosity latex layer with a thickness of about 5 micrometers was formed, and the record medium of this invention was obtained.

[0082] After forming an image like an example 1 to this record medium, the latex layer was formed into un-\*\*\*\* and

the printing object of photograph image quality was obtained. An assessment result is shown in a table 3.

[0083]

[A table 3]

表 3

|           | 実施例7 |
|-----------|------|
| 濃度 (O.D.) |      |
| ブラック      | 1.7  |
| イエロー      | 1.6  |
| マゼンタ      | 2.2  |
| シアン       | 2.3  |
| インク吸収性    | ○～△  |
| 印字ドット状態   | △    |
| 耐候性       | ○    |
| 耐擦過性      | ○    |

[0084] For example 8 basis weight of 180g/m<sup>2</sup>, and Stockigt-sizing-degree 230 seconds, using the stencil which consists of the wood pulp and the loading material for the Beck smoothness 355 seconds, the barium-sulfate 105 weight section with a mean particle diameter of 0.7 micrometers, the gelatin 10 weight section, the polyethylene-glycol 3.5 weight section, and the chromium alum 0.5 weight section were blended on this, and it applied two times 30 g/m. Surface data smoothing was performed by supercalender processing after that, and the base material for surface smoothness 430 seconds was obtained.

[0085] On this base material, the porous layer whose thickness is about 30 micrometers was formed like the example 1 including hydrated alumina.

[0086] Furthermore, on this porous layer, with the same construction material as an example 1, the porosity latex layer was formed by the thing with a mean particle diameter of 0.7 micrometers, and the record medium of this invention was obtained.

[0087] After forming an image like an example 1 to this record medium, the latex layer was formed into un-\*\*\*\* and the printing object of photograph image quality was obtained. An assessment result is shown in a table 4.

[0088]

[A table 4]

表 4

|           | 実施例8 |
|-----------|------|
| 濃度 (O.D.) |      |
| ブラック      | 2.1  |
| イエロー      | 1.8  |
| マゼンタ      | 2.3  |
| シアン       | 2.4  |
| インク吸収性    | ○    |
| 印字ドット状態   | ○    |
| 耐候性       | ○    |
| 耐擦過性      | ○    |

[0089] Except for having used the stencil for the Beck smoothness 330 seconds for example 9 basis-weight 140 g/m<sup>2</sup>, and Stockigt-sizing-degree 230 seconds, the sheet which prepared the porous layer which contains hydrated alumina on a base material by the completely same method as an example 8 was created. Next, with the porous layer spreading side of this base material, the polyvinyl alcohol 5% solution was applied to the field (rear face) of reverse in the bar coating machine. Furthermore, the same porosity latex layer as an example 1 was formed on the surface porous layer.

[0090] Smoothness was good when the image was formed like the example 1 to this record medium. Un-\*\*\*\* was formed like the example 1 and the printing object was obtained. The assessment result is shown in a table 5.

[0091]

[A table 5]

表 5

|           | 実施例9 |
|-----------|------|
| 濃度 (O.D.) |      |
| ブラック      | 2.1  |
| イエロー      | 1.8  |
| マゼンタ      | 2.3  |
| シアン       | 2.4  |
| インク吸収性    | ○    |
| 印字ドット状態   | ○    |
| 耐候性       | ○    |
| 耐擦過性      | ○    |

[0092]

[Effect of the Invention] According to this invention, discoloration of a record medium is not produced to prolonged conservation, but ink absorptivity is good and can offer the new record medium excellent in scratch-proof nature.

[0093] Moreover, according to the record method of this invention, about the same high-definition printing object as a film photo with high image concentration and glossiness can be obtained.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

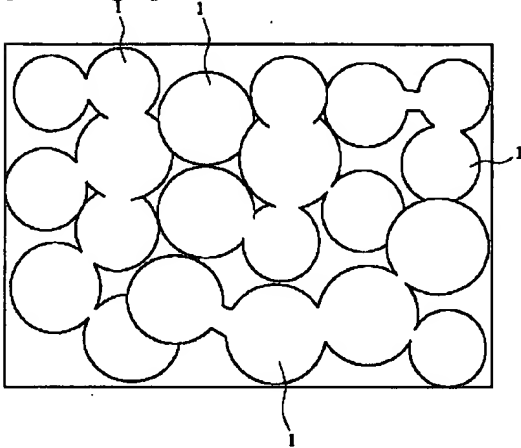
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DRAWINGS

---

[Drawing 1]



---

[Translation done.]